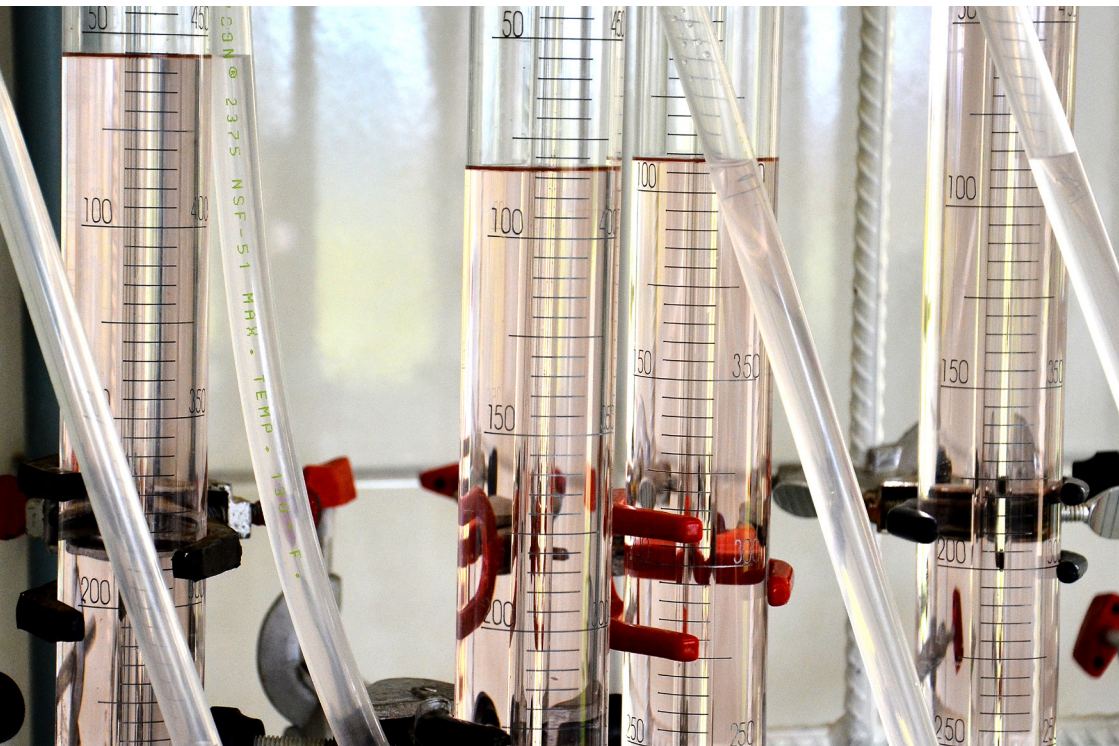


Estudo Interlaboratorial em Digestão Anaeróbia: Relato de Atividades e Desempenho dos Laboratórios em 2014



*Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária
Embrapa Suínos e Aves
Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento*

Documentos 175

Estudo Interlaboratorial em Digestão Anaeróbia: Relato de Atividades e Desempenho dos Laboratórios em 2014

Ricardo Luís Radis Steinmetz

Airton Kunz

André Cestonaro do Amaral

Deisi Cristina Tápparo

Juliano Corulli Correa

Taís Carla Gaspareto

Hugo Moreira Soares

Autores

Embrapa Suínos e Aves
Concórdia, SC
2015

Exemplares desta publicação podem ser adquiridos na:

Embrapa Suínos e Aves

Rodovia BR 153 - KM 110
89.700-000, Concórdia-SC
Fone: (49) 3441 0400
Fax: (49) 3441 0497
www.embrapa.br
www.embrapa.br/fale-conosco/sac

Comitê de Publicações da Embrapa Suínos e Aves

Presidente: Marcelo Miele
Secretária: Tânia M.B. Celant
Membros: Airton Kunz
 Helenice Mazzuco
 Monalisa L. Pereira
 Nelson Morés
 Rejane Schaefer
Suplentes: Mônica C. Ledur
 Rodrigo S. Nicoloso

Coordenação editorial: Tânia M.B. Celant
Revisão técnica: Márcio L.B. da Silva e Martha M. Higarashi
Revisão gramatical: Lucas S. Cardoso
Normalização bibliográfica: Cláudia A. Arrieche
Editoração eletrônica: Vivian Fracasso
Fotos da capa: Lucas S. Cardoso

1ª edição

Versão eletrônica (2015)

Todos os direitos reservados.

A reprodução não autorizada desta publicação, no todo ou em parte, constitui violação dos direitos autorais (Lei nº 9.610).

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)

Embrapa Suínos e Aves

Estudo interlaboratorial em digestão anaeróbia: relato de atividades e desempenho dos laboratórios em 2014 / Ricardo Luís Radis Steinmetz ... [et al.]. - Concórdia : Embrapa Suínos e Aves, 2015. 30 p.; 21 cm. (Documentos / Embrapa Suínos e Aves, ISSN 01016245; 175).

1. Biogás. 2. Biometano. 3. Dejeito animal. 4. Biodigestor. 5. Digestão anaeróbica. 6. Laboratório - experiência. 7. Análise laboratorial. I. Steinmetz, Ricardo Luís Radis. II. Kunz, Airton. III. Amaral, André Cestonaro do. IV. Tápparo, Deisi Cristina. V. Correa, Juliano Corulli. VI. Gaspareto, Taís Carla. VI. Soares, Hugo Moreira.

CDD. 665.776

©Embrapa 2015

Autores

Ricardo Luís Radis Steinmetz

Químico Industrial, mestre em Química, analista da Embrapa Suínos e Aves, Concórdia, SC

Airton Kunz

Químico Industrial, doutor em Química, pesquisador da Embrapa Suínos e Aves, Concórdia, SC

André Cestonaro do Amaral

Químico, mestre em Química, doutorando do Programa de Pós-Graduação de Engenharia Agrícola, Universidade Estadual do Oeste do Paraná, Cascavél, PR

Deisi Cristina Tápparo

Engenheira Ambiental e Sanitária, mestranda do Programa de Pós-Graduação de Engenharia Agrícola, Universidade Estadual do Oeste do Paraná, Cascavél, PR

Juliano Corulli Correa

Engenheiro Agrônomo, doutor em Agronomia,
pesquisador da Embrapa Suínos e Aves, Concórdia, SC

Taís Carla Gaspareto

Graduanda em Engenharia Ambiental e Sanitária,
Universidade do Contestado, Concórdia, SC

Hugo Moreira Soares

Engenheiro Químico, doutor em Engenharia Ambiental, professor da Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, SC

Sumário

Introdução.....	7
Objetivos.....	8
Metodologia.....	8
Cadastramento e forma de participação.....	8
Cronograma, amostras e parâmetros ensaiados.....	12
Teste de homogeneidade e estabilidade.....	12
Avaliação de desempenho dos laboratórios.....	13
Resultados.....	14
Homogeneidade e estabilidade.....	14
Resultados brutos e avaliação de desempenho da amostra sintética...	16
Considerações sobre os resultados da amostra sintética.....	22
Resultados brutos e avaliação de desempenho da amostra natural...	23
Considerações sobre os resultados da amostra natural.....	28
Considerações finais.....	29
Referências.....	30

Estudo Interlaboratorial em Digestão Anaeróbia: Relato de Atividades e Desempenho dos Laboratórios em 2014

Ricardo Luís Radis Steinmetz

Airton Kunz

André Cestonaro do Amaral

Deisi Cristina Tápparo

Juliano Corulli Correa

Taís Carla Gaspareto

Hugo Moreira Soares

Introdução

As informações apresentadas neste relatório são resultados de atividades realizadas em 2014 do Plano de Ação 4: “Potencial metanogênico e adaptação de modelos de biodigestores de maior eficiência energética e adequados às diferentes escalas de geração de dejetos” do Projeto Rede BiogásFert - “Tecnologias para produção e uso de biogás e fertilizantes a partir do tratamento de dejetos animais no âmbito do plano ABC”.

O Estudo Interlaboratorial em Digestão Anaeróbia surgiu com o intuito de conhecer a capacidade laboral de laboratórios públicos e privados que realizam ensaios de digestão anaeróbia e que possam vir a contribuir para produzir dados técnicos sobre produção específica de biogás e/ou biometano. Tal contribuição será de essencial importância para a estruturação de uma base de dados unificada e com informações da produção de biogás de substratos encontrados no território brasileiro.

Objetivos

O Ensaio Interlaboratorial em Digestão Anaeróbia tem o propósito de:

- Conhecer o estado atual de desempenho (eficácia e eficiência) dos laboratórios que desenvolvam atividades de pesquisa e/ou análises na área de digestão anaeróbia e áreas afins.
- Harmonizar procedimentos analíticos e estudos cinéticos anaeróbios.
- Monitorar continuamente o desempenho dos laboratórios.
- Propiciar subsídios aos laboratórios para a identificação e solução de problemas analíticos.
- Permitir a integração e troca de informações entre os laboratórios participantes.
- Agregar valor ao controle da qualidade dos laboratórios.

Metodologia

Cadastramento e forma de participação

A inscrição dos laboratórios foi realizada por meio do preenchimento de cadastro que continha informações básicas sobre cada instituição/laboratório além de descrição da metodologia utilizada por cada participante. A participação foi voluntária e a produção e o envio das amostras foram custeadas pelo projeto Rede BiogásFert. Na Tabela 1, são apresentados os laboratórios inscritos para participação no estudo durante o ano de 2014, em ordem alfabética.

Tabela 1. Relação dos laboratórios inscritos, em ordem alfabética.

Instituição ou Empresa	Cidade/Estado	Departamento/Laboratório
Centro Internacional de Energias Renováveis	Foz do Iguaçu/PR	Laboratório de Biogás
Embrapa Gado de Leite	Juiz de Fora/MG	
Embrapa Suínos e Aves	Concórdia/SC	Laboratório de Estudos em Biogás
Global Ciência & Tecnologia Bio S/A	Belo Horizonte/MG	Departamento de Desenvolvimento de Projetos
Instituto de Tecnologia para o Desenvolvimento	Curitiba/PR	Departamento de Mecânica
Universidade do Vale do Taquari	Lajeado/RS	Curso de Engenharia Ambiental/Laboratório de Biorreatores
Universidade Estadual do Oeste do Paraná	Cascavel/PR	Laboratório de Análise de Resíduos Agroindustriais
Universidade Federal de Campina Grande	Campina Grande/PB	Departamento de Engenharia Civil
Universidade Federal de Minas Gerais	Belo Horizonte/MG	Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental
Universidade Federal de Pernambuco	Recife/PE	Departamento de Engenharia Civil/Laboratório de Geotecnia Ambiental
Universidade Federal de Santa Catarina	Florianópolis/SC	Departamento de Engenharia Química e Engenharia de Alimentos/Laboratório de Tratamento Biológico de Resíduos
Universidade Federal do Paraná	Curitiba/PR	Departamento de Hidráulica e Saneamento
Universidade Técnica Federal do Paraná	Medianeira/PR	Núcleo de Química

Ao total, inscreveram-se 13 laboratórios, que foram identificados (enumerados) com códigos de 01 a 13 para fins de manter a confidencialidade e integridade de cada participante. Ou seja, todas as tratativas e envio de resultados foram identificadas com base no código de cada laboratório, sendo que somente o próprio laboratório foi informado de seu código.

Cada laboratório pôde utilizar as metodologias de sua escolha ou rotinas já praticadas. As metodologias de ensaio informadas por cada laboratório são apresentadas na Tabela 2. As condições de participação restringiram-se ao cadastramento e emissão dos resultados, que deveriam ser informados em triplicata, respeitando unidades de medida e números significativos. Porém, cada laboratório poderia participar da rodada de forma parcial caso não lograsse obter todos os resultados.

Tabela 2. Resumo das metodologias utilizadas por cada laboratório nos ensaios de digestão anaeróbia.

Código do laboratório	Procedimento de digestão		Base do preparo (m ou V)	T _{teste} (°C)	Forma de análise do gás		Medida de pH
	Tipo de inóculo	Base do preparo (m ou V)			Totalização de volume	Composição	
01	Dejeto de suíno + dejeto bovino; aclimatado	m	37	37	Tubo eudiômetro	Infravermelho/ Eletrólítico	Sim No início e final do teste
02	Dejeto de suíno	V	37	37	Pipeta	Cromatografia	Não NI
03	Dejeto de suíno + dejeto bovino + lodo de indústria de alimentos; aclimatado	m	37	37	Tubo eudiômetro	Infravermelho/ Eletrólítico	Sim No início e final do teste
04	Lodo de ETE	NI	37	37	Sensores automáticos	Lavagem com NaOH	NI NI
05	Lodo de ETE	V	35	35	Sensores automáticos	Cromatografia	Sim NI
06	Lodo de indústria de alimentos	m	35	35	Sensores automáticos	Infravermelho	Sim No início e final do teste
07	NI	NI	NI	NI	NI	NI	NI NI
08	Lodo de ETE; aclimatado	m	35	35	Deslocamento de êmbolo de seringa	Cromatografia	Sim NI
09	NI	NI	NI	NI	NI	NI	NI NI
10	Dejeto de suíno + dejeto bovino + lodo de indústria de alimentos; aclimatado	m	37	37	Tubo eudiômetro	NI	Sim No início e final do teste
11	Lodo de ETE	m	35	35	Proveta	NI	NI NI
12	Dejeto de bovino	m	37	37	Tubo eudiômetro	Infravermelho/ Eletrólítico	Sim NI
13	NI	NI	NI	NI	NI	NI	NI NI

NI: Não informado; m: massa; V: volume; ETE: Estação de Tratamento de Esgotos.

¹ Quando aplicado, envolve correções de volume com base no ajuste de temperatura ou pressão a condições pré-estabelecidas (ex.: CNTPI); aclimatado = inóculo mantido em condições controladas ou adaptado as condições do teste de digestão antes do seu início.

Cronograma, amostras e parâmetros ensaiados

O interlaboratorial foi realizado em duas rodadas durante o ano de 2014, conforme o cronograma da Tabela 3.

Tabela 3. Cronograma das rodadas realizadas em 2014.

Rodada	Período	Amostras	Parâmetros analisados
1	Maio a julho	01 sintética	ST, SV, PEB e/ou PEM
		01 natural	ST, SV, PEB e/ou PEM
2	Setembro a novembro	01 sintética	ST, SV, PEB e/ou PEM
		01 natural	ST, SV, PEB e/ou PEM

ST: Sólidos Totais; SV: Sólidos Voláteis; PEB: Produção Específica de Biogás; PEM: Produção Específica de Metano.

No período inicial de cada rodada, foram distribuídas aos laboratórios inscritos cerca de 40 g de uma amostra denominada “sintética” (celulose microcristalina Sigma-Aldrich, 20 μ) e 80 g de amostra denominada “natural” (silagem de trigo, parte aérea sem grãos, seca a 60 °C até massa constante e moída até diâmetro de partícula inferior a 1 mm). Durante a primeira rodada, as amostras foram embaladas em sacos plásticos em condição de vácuo e durante a segunda rodada foram acondicionadas em embalagens de PEAD. Após preparação, as amostras foram enviadas via Sedex aos laboratórios inscritos.

Teste de homogeneidade e estabilidade

Durante cada rodada, foram executados ensaios de homogeneidade e estabilidade usando como referência os parâmetros ST, SV, PEB. Para os testes de homogeneidade, foram separadas três amostras aleatórias, as quais foram analisadas em triplicata para os parâmetros citados. Para avaliação da homogeneidade, foi utilizado teste estatístico ANOVA (fator único) com significância de 0,05.

Para os testes de estabilidade, foram separadas quatro amostras, das quais foram realizados ensaios em triplicata em intervalos de tempo após 0, 30, 112 e 152 dias de armazenamento para ST e SV, e 0 e 152 dias para PEB. Para avaliação da estabilidade, foi utilizado procedimento recomendado na ISO 13528 (INTERNATIONAL ORGANIZATION

FOR STANDARDIZATION, 2005). No caso, após cada intervalo de tempo foi avaliada a estabilidade por intermédio da verificação da hipótese abaixo:

$$x - y < 0,3\sigma$$

onde, x é a média aritmética do teste de homogeneidade, y é a média obtida após cada período e σ é o desvio padrão robusto geral obtido no interlaboratorial. Se no período avaliado a hipótese descrita na equação for verdadeira, considerou-se que a amostra manteve-se estável.

Avaliação de desempenho dos laboratórios

A análise se baseou na estatística robusta e foi utilizado o critério escore Z para avaliar o desempenho dos laboratórios conforme a seguinte equação:

$$Z = \frac{(x_i - x^*)}{s^{**}}$$

onde, x_i é a média aritmética dos resultados obtidos pelo laboratório, x^* é a média robusta dos resultados de todos os laboratórios, s^{**} é o desvio padrão robusto. Para definição dos valores robustos, foram também descartados resultados em que os laboratórios reportaram algum tipo de problema durante o ensaio (ex.: vazamento de gás, problemas com desempenho do inóculo, variação excessiva de pH, etc).

A interpretação do resultado do escore Z foi definida como:

- se $|Z| \leq 2$ » desempenho satisfatório;
- se $2 \geq |Z| \geq 3$ » desempenho suspeito ou questionável;
- se $|Z| \geq 3$ » desempenho insatisfatório.

Além da avaliação por intermédio do escore Z (que baliza o resultado de cada laboratório frente ao desempenho dos demais), também foi utilizado o valor de referência da amostra sintética (740 a 750 mL_N de bio-

gás/g_{SV} de celulose) para avaliar a recuperação de biogás obtida por cada laboratório baseado em recomendações da norma VDI 4630 (GERMANY ASSOCIATION OF ENGINEERS, 2006). Neste caso, os laboratórios que apresentaram recuperação de biogás superior a 80 % (PEB ≥ 600 mL_N de biogás/g_{SV} de celulose) foram considerados com desempenho satisfatório.

Resultados

Homogeneidade e estabilidade

A seguir, são apresentados resultados dos ensaios de homogeneidade (Tabela 4) e de estabilidade (Tabela 5) para as amostras sintética e natural.

A amostra sintética foi considerada homogênea para as duas rodadas do estudo e estável por todo o período avaliado.

Para a amostra natural, porém, a avaliação estatística demonstrou que não ocorreu homogeneidade satisfatória para o ensaio de PEB. Como esse comportamento não foi observado para os parâmetros ST e SV, houve suspeita que a possível causa não esteja relacionada com a homogeneidade, mas sim com o procedimento utilizado no ensaio PEB. Durante os ensaios de digestão anaeróbia, foi observado que a amostra natural flutuou quando misturada com o inóculo. Esse fator pode ter causado limitações do contato do substrato com os microrganismos, promovendo diferenças na recuperação do biogás.

Para os ensaios de estabilidade, a amostra natural comportou-se adequadamente para todos os parâmetros, inclusive PEB. Porém, para o parâmetro ST no ensaio realizado após 112 dias de armazenamento, houve uma pequena discrepância que não foi confirmada após o ensaio no 152º dia. Optou-se então por considerar a condição de estabilidade da amostra natural sob suspeita, mas mantendo válidos aos resultados do estudo interlaboratorial.

Em função disso, recomenda-se que os laboratórios levem em consideração os desvios ocorridos para a amostra natural quando da avaliação de desempenho frente aos resultados desta amostra.

Tabela 4. Valores de F e valor-P para ANOVA (fator único; $p = 0,05$) de resultados do ensaio de homogeneidade.

Amostra	Rodada	Parâmetro	F	Valor-P	F crítico
Sintética	1	ST	0,528822055	0,614432935	5,14325285
		SV	0,738419619	0,516772771	5,14325285
		PEB	0,578445596	0,589224108	5,14325285
	2	ST	0,057019006	0,945081686	5,14325285
		SV	1,59689781	0,277951624	5,14325285
		PEB	0,101347311	0,905133317	5,14325285
Natural	1	ST	0,004608295	0,995405826	5,14325285
		SV	0,132694055	0,878233129	5,14325285
		PEB	160,5760431	0,000006169	5,14325285
	2	ST	0,065940054	0,936855879	5,14325285
		SV	1,200724323	0,364243005	5,14325285
		PEB	216,6463023	0,000002547	5,14325285

Tabela 5. Resultados do ensaio de estabilidade.

	Tempo	dia 0	dia 30	dia 112	dia 152	
Sintética	ST	3σ	0,021	0,021	0,021	0,021
		x - y	0,000	0,011	0,012	0,014
	SV	3σ	0,023	0,023	0,023	0,023
		x - y	0,000	0,011	0,011	0,014
	PEB	3σ	91	-	91	-
		x - y	0	-	10	-
Natural	ST	3σ	0,023	0,023	0,023	0,023
		x - y	0,000	0,021	0,026	0,008
	SV	3σ	0,039	0,039	0,039	0,039
		x - y	0,000	0,021	0,000	0,014
	PEB	3σ	75	-	75	-
		x - y	0	-	33	-

Resultados brutos e avaliação de desempenho da amostra sintética

Os resultados brutos fornecidos pelos laboratórios após a realização das análises da amostra de celulose microcristalina (amostra sintética) na primeira rodada são apresentados na Tabela 6 e os resultados referentes a segunda rodada são apresentados na Tabela 7. São discriminados os resultados de ST, SV, PEB e PEM. Os valores apresentados respeitam o mesmo número de casas decimais informadas por cada laboratório.”

Tabela 6. Resultados obtidos pelos laboratórios para a amostra sintética (rodada 1 – maio a julho).

Código do laboratório	ST (g de ST/g de amostra)			SV (g de SV/g de amostra)			PEB (mL de biogás/g de SV da amostra)			CH ₄ % (v/v)			PEM (mL de CH ₄ /g de SV da amostra)		
	Rep 1	Rep 2	Rep 3	Rep 1	Rep 2	Rep 3	Rep 1	Rep 2	Rep 3	Rep 1	Rep 2	Rep 3	Rep 1	Rep 2	Rep 3
01	0,96	0,96	0,96	0,96	0,96	0,96	597,56	597,46	603,86	NI	NI	NI	388,87	407,23	378,72
02	0,90	0,71	0,82	0,99	0,92	0,95	0,48	0,38	0,42	NI	NI	NI	NI	NI	NI
03	0,96	0,96	0,96	0,96	0,96	0,96	709	715	688	54	52	59	383*	372*	406*
04	NE	NE	NE	NE	NE	NE	NE	NE	NE	NE	NE	NE	NE	NE	NE
05	0,66	0,76	1,04	0,65	0,71	0,85	70,44	63,91	61,64	NI	NI	NI	NI	NI	NI
06	0,9530	0,9528	0,9533	0,9529	0,9527	0,9533	NI	NI	NI	NI	NI	NI	NI	NI	NI
07	94,06	94,13	94,02	100,04	100,23	99,95	NI	NI	NI	NI	NI	NI	NI	NI	NI
08	0,95	0,96	0,96	0,92	0,93	0,93	481	542	106	53	54	55	254,93*	292,68*	58,3*
09	1,00	1,00	1,00	0,99	0,99	0,99	NI	NI	NI	NI	NI	NI	NI	NI	NI
10	NE	NE	NE	NE	NE	NE	NE	NE	NE	NE	NE	NE	NE	NE	NE
11	0,96	0,96	0,96	0,93	0,93	0,92	NI	NI	NI	NI	NI	NI	46,03	42,92	20,38
12	0,9624	0,9637	0,9621	0,9611	0,9595	0,9577	24,2	28,5	NI	NI	NI	NI	NI	NI	NI
13	NP	NP	NP	NP	NP	NP	NP	NP	NP	NP	NP	NP	NP	NP	NP

PEB: Produção específica de biogás; PEM: Produção específica de metano. NI: Enviou o relatório, mas o resultado do parâmetro e/ou repetição não foi informado. NE: Recebeu as amostras da rodada, mas não enviou relatório com resultados. NP: Não participou da rodada (não recebeu amostras para participação nesta rodada).

* Valor da PEM calculado pela multiplicação do valor da PEB e a respectiva concentração de metano no biogás.

Tabela 7. Resultados obtidos pelos laboratórios para a amostra sintética (rodada 2 – setembro a novembro).

Código do laboratório	ST (g de ST/g de amostra)			SV (g de SV/g de amostra)			PEB (mL de biogás/g de SV da amostra)			CH ₄ % (v/v)			PEM (mL de CH ₄ /g de SV da amostra)		
	Rep 1	Rep 2	Rep 3	Rep 1	Rep 2	Rep 3	Rep 1	Rep 2	Rep 3	Rep 1	Rep 2	Rep 3	Rep 1	Rep 2	Rep 3
01	0,9575	0,9560	0,9587	0,9575	0,9559	0,9586	605,20	620,92	608,10	NI	NI	NI	354,92	342,72	355,86
02	1,15	1,04	1,03	0,62	0,55	0,55	0,62	0,55	0,55	NI	NI	NI	NI	NI	NI
03	0,97	0,97	0,97	0,97	0,97	0,96	693	693	696	62	62	62	430*	430*	432*
04	NE	NE	NE	NE	NE	NE	NE	NE	NE	NE	NE	NE	NE	NE	NE
05	NE	NE	NE	NE	NE	NE	NE	NE	NE	NE	NE	NE	NE	NE	NE
06	0,9542	0,9561	0,9572	0,9541	0,9560	0,9570	678,46	768,05	937,29	NI	NI	NI	349,75	404,83	672,01
07	99,8031	99,8031	99,8031	95,0750	95,0750	95,0750	NI	NI	NI	NI	NI	NI	NI	NI	NI
08	0,96	0,96	0,96	0,94	0,94	0,94	617	655	650	56	54	54	346*	354*	351*
09	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	0,99	NI	NI	NI	NI	NI	NI	NI	NI	NI
10	0,96	0,96	0,96	0,96	0,96	0,96	673	726	671	NI	NI	NI	NI	NI	NI
11	NE	NE	NE	NE	NE	NE	NE	NE	NE	NE	NE	NE	NE	NE	NE
12	0,9636	0,9644	0,9634	0,9589	0,9444	0,9601	132	199	761	49,63	51,81	54,72	66*	103*	416*
13	NE	NE	NE	NE	NE	NE	NE	NE	NE	NE	NE	NE	NE	NE	NE

PEB: Produção específica de biogás. PEM: Produção específica de metano. NI: Enviou o relatório, mas o resultado do parâmetro e/ou repetição não foi informado. NE: Recebeu as amostras da rodada, mas não enviou relatório com resultados. NP: Não participou da rodada (não recebeu amostras para participação nesta rodada).

* Valor da PEM calculado pela multiplicação do valor da PEB e a respectiva concentração de metano no biogás.

A seguir, são apresentados os gráficos de desempenho (escore Z) dos laboratórios para os parâmetros ST (Figura 1), SV (Figura 2), PEB (Figura 3) e PEM (Figura 5) para a amostra sintética nas duas rodadas ocorridas em 2014. Também é apresentado o gráfico que ilustra a média de recuperação de biogás obtida por cada laboratório à amostra sintética (Figura 4).

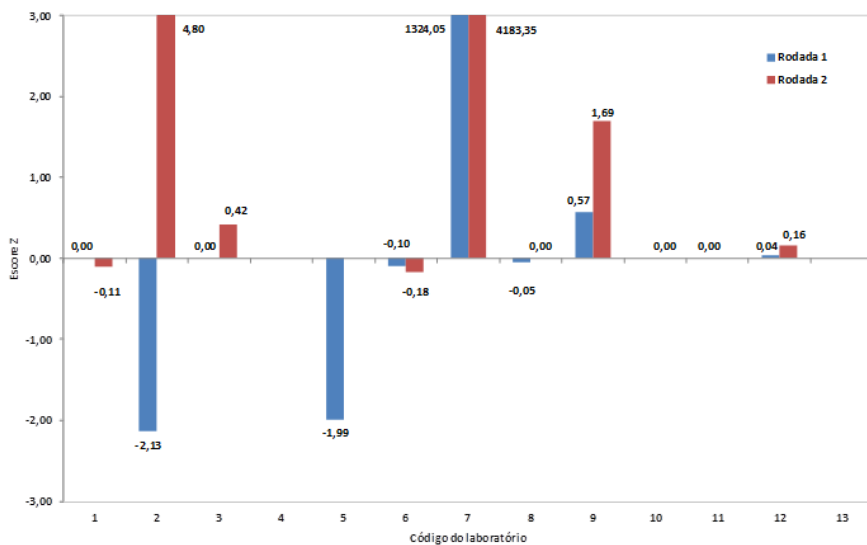


Figura 1. Escore Z para o parâmetro ST para a amostra sintética nas rodadas 1 e 2.

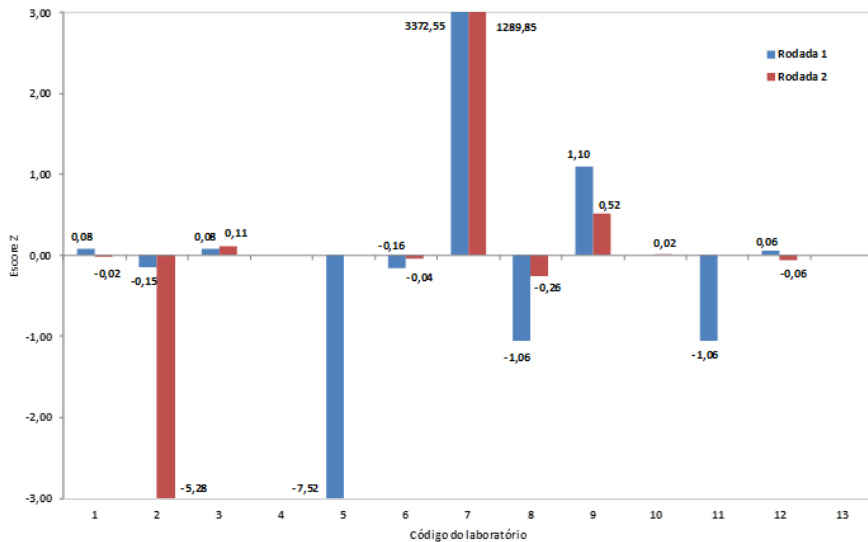


Figura 2. Escore Z para o parâmetro SV para a amostra sintética nas rodadas 1 e 2.

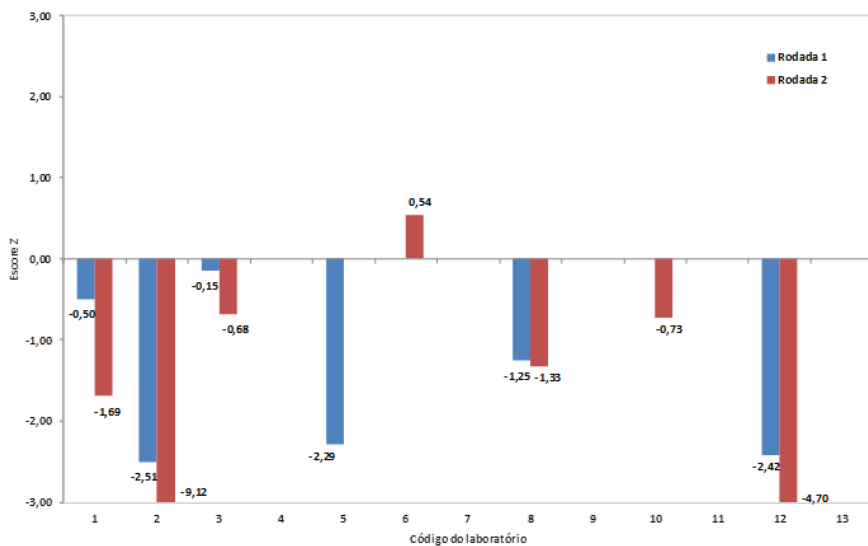


Figura 3. Escore Z para o parâmetro PEB para a amostra sintética nas rodadas 1 e 2.

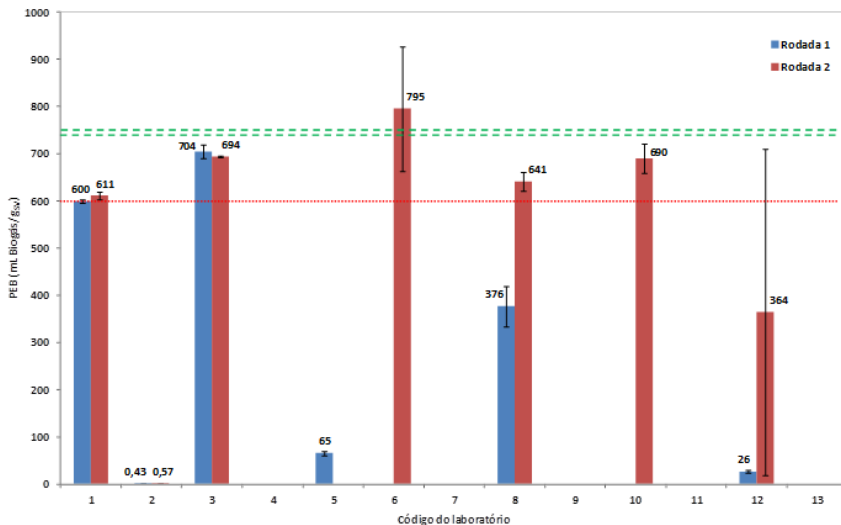


Figura 4. Valores médios de PEB obtidos por cada laboratório à amostra sintética nas rodadas 1 e 2. Comparação com valores de recuperação de 100 % (tracejados verdes: 740 a 750 mL biogás/gSV) e limite inferior de 80 % (600 mL biogás/gSV), baseado na VDI 4630.

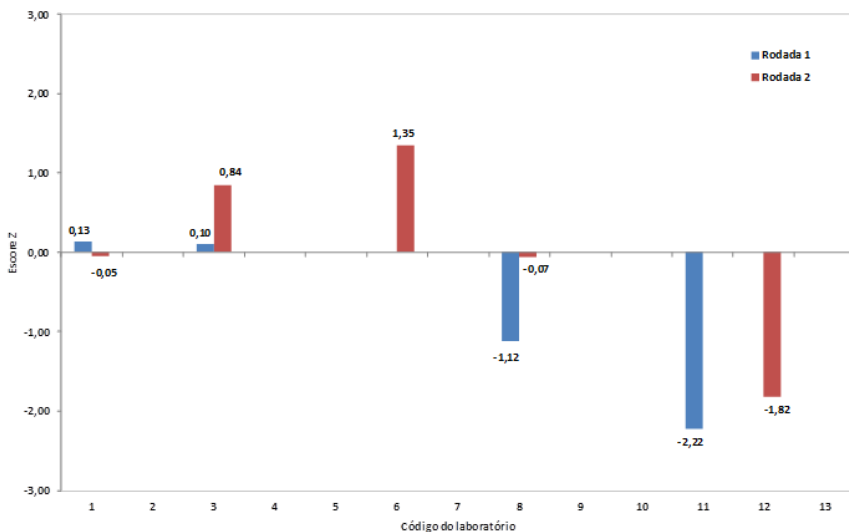


Figura 5. Escore Z para o parâmetro PEM para a amostra sintética nas rodadas 1 e 2. Considerações sobre os resultados da amostra sintética

Considerações sobre os resultados da amostra sintética

Para o parâmetro ST:

- O laboratório nº 02 obteve desempenho questionável na primeira rodada e insatisfatório na segunda rodada. Por isso recomenda-se ao laboratório revisão e validação da metodologia empregada (ex.: utilização de maior massa de amostra, calibração de temperatura da estufa, calibração da balança, ajuste de tempo e/ou ciclos de secagem/pesagem).
- O laboratório nº 07 obteve desempenho insatisfatório em ambas rodadas. Porém, o problema ocorrido possivelmente recai sob equívocos de cálculo ou transformação de resultados para a base solicitada no Interlaboratorial ($g_{ST}/g_{amostra}$). Acredita-se que os resultados foram expressos em base percentual.
- O laboratório nº 05, apesar de obter desempenho satisfatório na primeira rodada (não participou na segunda rodada) ficou em situação considerada limítrofe e por isso é recomendado monitoramento do desempenho em próximas participações.
- Os laboratórios nº 04 e 13 não participaram em nenhuma das rodadas.

Para o parâmetro SV:

- O laboratório nº 02 obteve desempenho insatisfatório na segunda rodada. O laboratório nº 05 obteve desempenho insatisfatório na primeira rodada. Recomenda-se revisão da metodologia que pode ter relação direta com os problemas de desempenho relatados para ST.
- O laboratório nº 07 obteve desempenho insatisfatório nas duas rodadas. Também o problema ocorrido possivelmente recai sob equívocos de cálculo ou transformação de resultados para a base solicitada no Interlaboratorial ($g_{SV}/g_{amostra}$).

Para o parâmetro PEB:

- Os laboratórios nº 02, 05 e 12 obtiveram desempenho questionável durante a primeira rodada. Para a segunda rodada, houve piora de desempenho aos laboratórios nº 02 e 12, passando para insatisfatório. O laboratório nº 05 não participou da segunda rodada.
- Os laboratórios nº 02, 05, 08 (apenas na primeira rodada) e 12 não alcançaram valores de recuperação superiores a 80% ($> 600 \text{ mL}/g_{SV}$) e possivelmente isso pode estar atribuído a problemas de adaptação (atividade) do inóculo. Os laboratórios nº 08 e 12 apresentaram melhora

bastante significativa para a segunda rodada, porém o laboratório 12 apresentou resultados com grande amplitude (variação).

- Recomenda-se a estes laboratórios revisar a metodologia utilizada e focar principalmente em possíveis fatores de melhoria:
 - 1) alterar forma de medição do volume de gás produzido e/ou evitar vazamentos;
 - 2) selecionar inóculo de melhor eficiência e/ou aclimatar o inóculo às condições do ensaio e ao tipo de substrato antes do início do teste;
 - 3) ajustar as proporções de mistura entre inóculo e substrato para evitar sobrecarga, acúmulo de ácidos orgânicos, consumo de alcalinidade e acidificação com possível interrupção de atividade dos microrganismos metanogênicos.
- O laboratório nº 01 apresentou resultados satisfatórios, mas com recuperação de biogás muito próxima aos 80% para a celulose nas duas rodadas. Recomenda-se avaliar possíveis melhorias no procedimento.
- Os laboratórios nº 04, 07, 09, 11 e 13 não apresentaram resultados para este parâmetro nas duas rodadas.

Para o parâmetro PEM:

- O valor médio de concentração de metano no biogás encontrado pelos laboratórios para a amostra sintética na primeira rodada foi de 54,5% e na segunda rodada foi de 56,2%.
- O laboratório nº 11 apresentou desempenho questionável durante a primeira rodada.
- Porém, devido à baixa representatividade de participação para este parâmetro pelos laboratórios ($n_{\text{participantes}} < 6$), aconselha-se aos laboratórios utilizar os dados de desempenho ao parâmetro PEM (Figura 5) com cautela.

Resultados brutos e avaliação de desempenho da amostra natural

Na Tabela 8 são apresentados os resultados brutos de ST, SV, PEB e PEM fornecidos pelos laboratórios após a realização das análises da amostra de silagem de trigo (amostra natural) na primeira rodada. Os resultados referentes a segunda rodada são apresentados na Tabela 9. Os valores apresentados respeitam o mesmo número de casas decimais informadas por cada laboratório.

Tabela 8. Resultados obtidos pelos laboratórios para a amostra natural (Rodada 1 – maio a julho).

Código do laboratório	ST (g de ST/g de amostra)			SV (g de SV/g de amostra)			PEB (mL de biogás/g de SV da amostra)			Concentração de CH ₄ % (v/v)			PEM (mL de CH ₄ /g de SV da amostra)		
	Rep 1	Rep 2	Rep 3	Rep 1	Rep 2	Rep 3	Rep 1	Rep 2	Rep 3	Rep 1	Rep 2	Rep 3	Rep 1	Rep 2	Rep 3
01	0,91	0,91	0,91	0,90	0,90	0,91	246,55	290,90	295,33	NI	NI	NI	131,39	178,95	153,14
02	0,92	0,90	0,89	0,92	0,91	0,94	0,46	0,25	0,25	NI	NI	NI	NI	NI	NI
03	0,91	0,90	0,90	0,81	0,82	0,92	476	485	489	61	60	60	290*	291*	293*
04	NE	NE	NE	NE	NE	NE	NE	NE	NE	NE	NE	NE	NE	NE	NE
05	3,54	3,78	3,50	3,02	3,20	3,00	38,74	30,09	30,60	45,87	45,57	38,42	21,65*	17,35*	15,02*
06	0,9153	0,9147	0,9132	0,8210	0,8209	0,8157	646,93	NI	NI	NI	NI	NI	291,78	NI	NI
07	90,85	90,83	90,71	89,19	88,93	88,42	NI	NI	NI	NI	NI	NI	NI	NI	NI
08	0,91	0,91	0,91	0,73	0,73	0,73	272	173	240	52	52	51	141*	90*	122*
09	1,00	1,00	1,00	0,90	0,90	0,91	NI	NI	NI	NI	NI	NI	NI	NI	NI
10	NE	NE	NE	NE	NE	NE	NE	NE	NE	NE	NE	NE	NE	NE	NE
11	0,91	0,91	0,91	0,80	0,81	0,80	NI	NI	NI	NI	NI	NI	39,63	30,71	36,20
12	0,9149	0,9135	0,9137	0,7572	0,7551	0,7549	34,2	32,0	NI	NI	NI	NI	NI	NI	NI
13	NP	NP	NP	NP	NP	NP	NP	NP	NP	NP	NP	NP	NP	NP	NP

PEB: Produção específica de biogás; PEM: Produção específica de metano. NI: Enviou o relatório, mas o resultado do parâmetro e/ou repetição não foi informado. NE: Recebeu as amostras da rodada, mas não enviou relatório com resultados. NP: Não participou da rodada (não recebeu amostras para participação nesta rodada).

* Valor da PEM calculado pela multiplicação do valor da PEB e a respectiva concentração de metano no biogás.

Tabela 9. Resultados obtidos pelos laboratórios para a amostra natural (Rodada 2 – setembro a novembro).

Código do laboratório	ST (g de ST/g de amostra)			SV (g de SV/g de amostra)			PEB (mL de biogás/g de SV da amostra)			Concentração de CH ₄ % (v/v)			PEM (mL de CH ₄ /g de SV da amostra)		
	Rep 1	Rep 2	Rep 3	Rep 1	Rep 2	Rep 3	Rep 1	Rep 2	Rep 3	Rep 1	Rep 2	Rep 3	Rep 1	Rep 2	Rep 3
01	0,9030	0,9019	0,9028	0,8162	0,8111	0,8077	317,44	321,65	305,72	NI	NI	NI	161,14	161,92	151,83
02	0,84	0,74	0,71	0,57	0,50	0,50	0,57	0,50	0,50	NI	NI	NI	NI	NI	NI
03	0,93	0,93	0,93	0,80	0,82	0,83	535	543	469	56	56	56	300*	304*	263*
04	NE	NE	NE	NE	NE	NE	NE	NE	NE	NE	NE	NE	NE	NE	NE
05	NE	NE	NE	NE	NE	NE	NE	NE	NE	NE	NE	NE	NE	NE	NE
06	0,9064	0,9072	0,9072	0,8140	0,8096	0,8153	145,54	209,72	NI	NI	NI	NI	61,86	98,72	NI
07	99,3701	99,3701	99,3701	94,6367	94,6367	94,6367	NI	NI	NI	NI	NI	NI	NI	NI	NI
08	0,91	0,91	0,91	0,75	0,74	0,74	168	175	213	46	47	47	77*	82*	100*
09	1,00	1,00	1,00	0,92	0,91	0,91	NI	NI	NI	NI	NI	NI	NI	NI	NI
10	0,91	0,91	0,91	0,82	0,82	0,82	360	372	363	NI	NI	NI	NI	NI	NI
11	NE	NE	NE	NE	NE	NE	NE	NE	NE	NE	NE	NE	NE	NE	NE
12	0,9164	0,9166	0,9169	0,7854	0,7864	0,7852	68	129	70	45,26	41,58	42,66	31*	54*	30*
13	NE	NE	NE	NE	NE	NE	NE	NE	NE	NE	NE	NE	NE	NE	NE

PEB: Produção específica de biogás. PEM: Produção específica de metano. NI: Enviou o relatório, mas o resultado do parâmetro e/ou repetição não foi informado. NE: Recebeu as amostras da rodada, mas não enviou relatório com resultados. NP: Não participou da rodada (não recebeu amostras para participação nesta rodada).

* Valor da PEM calculado pela multiplicação do valor da PEB e a respectiva concentração de metano no biogás.

A seguir, são apresentados os gráficos de desempenho (escore Z) dos laboratórios para os parâmetros ST (Figura 6), SV (Figura 7), PEB (Figura 8) e PEM (Figura 9) para a amostra natural nas duas rodadas ocorridas em 2014.

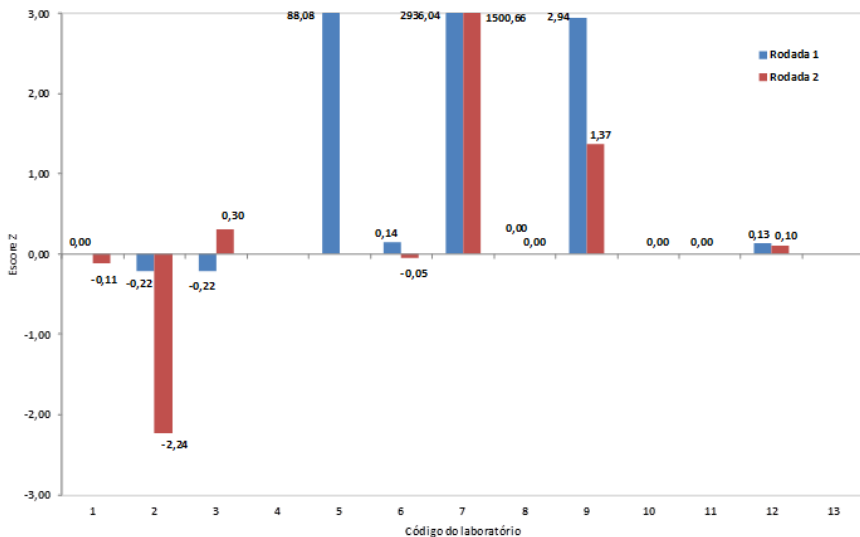


Figura 6. Escore Z para o parâmetro ST para a amostra natural nas rodadas 1 e 2.

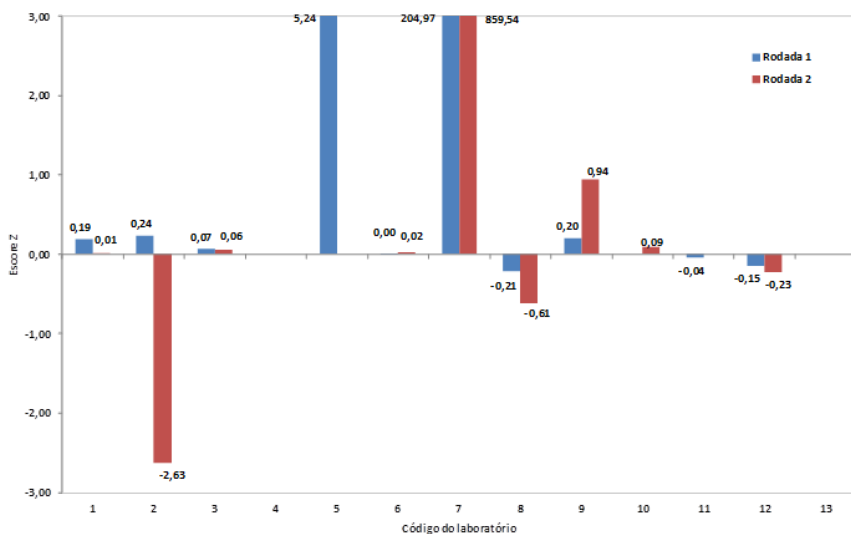


Figura 7. Escore Z para o parâmetro SV para a amostra natural nas rodadas 1 e 2.

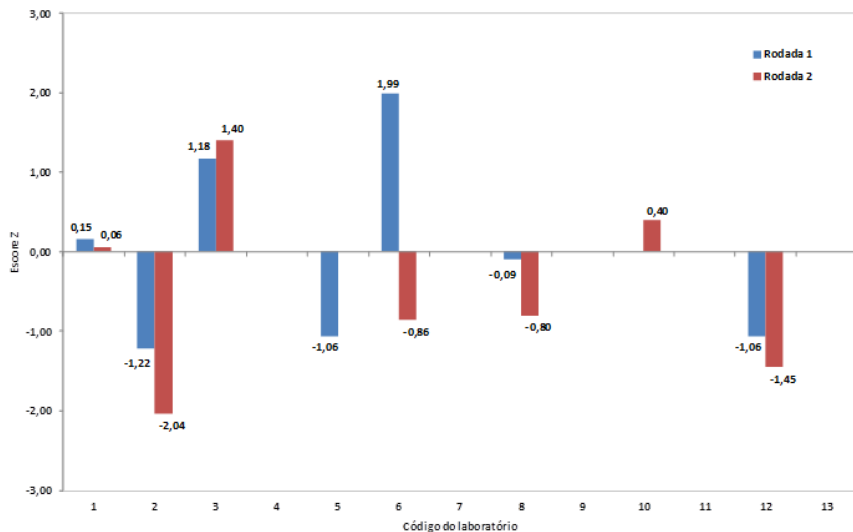


Figura 8. Escore Z para o parâmetro PEB para a amostra natural nas rodadas 1 e 2.

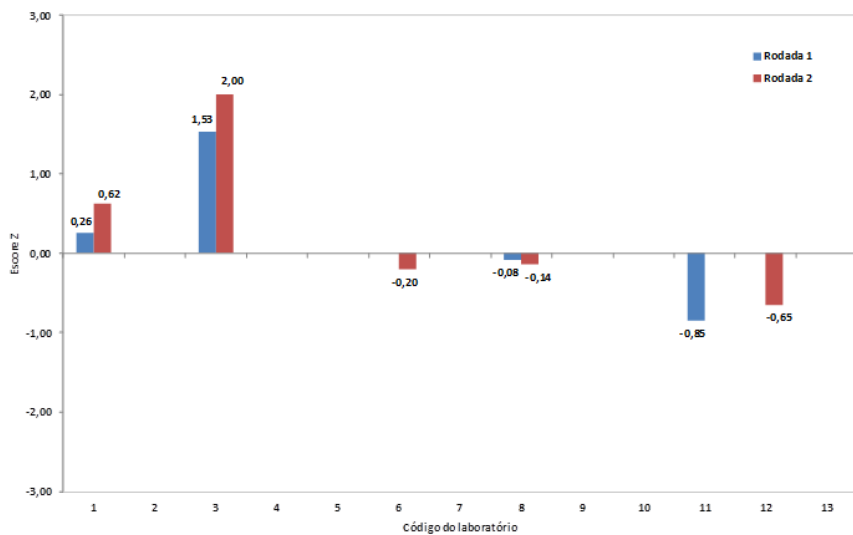


Figura 9. Escore Z para o parâmetro PEM para a amostra natural nas rodadas 1 e 2.

Considerações sobre os resultados da amostra natural

Para o parâmetro ST:

- O laboratório nº 02 apresentou desempenho questionável durante a segunda rodada e o laboratório nº 09 obteve desempenho questionável durante a primeira rodada (com melhora de desempenho na segunda).
- Os laboratórios nº 05 e 07 tiveram desempenho insatisfatório para todos os resultados de ST enviados. Neste caso, repetem-se aqui as considerações feitas para os desvios ocorridos para a amostra sintética e também mesmas considerações para ações corretivas.
- Os laboratórios nº 04 e 13 não enviaram resultados em nenhuma das duas rodadas.
- Os demais laboratórios apresentaram desempenho satisfatório para todos os resultados nas rodadas participantes.

Para o parâmetro SV:

- O laboratório nº 02 apresentou desempenho questionável durante a segunda rodada.
- Os laboratórios nº 05 e 07 tiveram desempenho insatisfatório para todos os resultados de SV enviados. Como abordado nas considerações do parâmetro ST, são retomadas aqui as mesmas considerações feitas com relação aos desvios ocorridos para a amostra sintética e também a mesma sugestão para as ações corretivas.
- Os laboratórios nº 04 e 13 não enviaram resultados em nenhuma das duas rodadas.
- Os demais laboratórios apresentaram desempenho satisfatório para todos os resultados nas rodadas participantes.

Para o parâmetro PEB:

- O laboratório nº 02 apresentou desempenho questionável durante a segunda rodada.
- Já o laboratório nº 06, durante a primeira rodada, apresentou resultado com desempenho satisfatório, mas com valor limítrofe a 2,00.
- Todos os demais laboratórios apresentaram resultados considerados satisfatórios. Porém, sugere-se aos laboratórios que ponderem os resultados em função dos desvios observados no teste de homogeneidade e estabilidade da amostra natural.

- Mesmo sem haver comprovação, mas em função dos resultados de homogeneidade, é recomendado aos laboratórios levar em consideração que o resultado da média robusta de PEB para a amostra natural pode haver sofrido influência negativa em função da menor recuperação de biogás causada por flotação da amostra.

Para o parâmetro PEM:

- O valor médio de concentração de metano no biogás encontrado pelos laboratórios para a amostra natural na primeira rodada foi de 51,8% e na segunda rodada foi de 48,6%.
- O laboratório nº 03 apresentou desempenho limítrofe ao questionável (2,00) durante a primeira rodada.
- Devido à baixa representatividade de participação para este parâmetro pelos laboratórios ($n_{\text{participantes}} < 6$), não é possível efetuar recomendações mais conclusivas.
- De mesma forma, em função dos desvios de homogeneidade observados para a amostra natural, aconselha-se aos laboratórios utilizar os dados de desempenho ao parâmetro PEM (Figura 9) com cautela.

Considerações finais

O Estudo Interlaboratorial em Digestão Anaeróbia demonstrou ser uma ferramenta de grande valia para conhecer o estado atual dos métodos utilizados pelos laboratórios participantes e também para balizar o desempenho entre estes.

O interesse do público em geral pela participação no estudo superou as expectativas iniciais dos organizadores, pois se tratou da primeira tentativa conhecida de um estudo nestes moldes em território brasileiro.

Porém, apesar da grande representatividade que esta primeira edição obteve, foi evidenciado que o conhecimento dos laboratórios em atividades interlaboratoriais (ex.: ensaios de proficiência) é incipiente. Ou seja, a continuidade na participação em próximas edições do estudo deverá agregar experiência no uso de ferramentas interlaboratoriais aos laboratórios. Neste sentido, a organização do estudo visará para as próximas edições desenvolver estratégias que possam também aumentar a participação dos laboratórios interessados.

Aos ensaios de ST e SV é visível que as metodologias empregadas são bastante similares e os casos em que ocorreram desvios de desempenho possivelmente estão relacionados com equívocos na expressão de resultados (ex.: grandezas e unidades de medida, e/ou conversões matemáticas).

Já para os ensaios de PEB e PEM, foi observado que há uma maior variedade de metodologias empregadas pelos laboratórios. De qualquer forma, vários laboratórios expressaram concordância na necessidade de uma unificação metodológica ou de possíveis padronizações. De forma geral, foi possível identificar que os laboratórios que obtiveram melhor desempenho nos parâmetros PEB e PEM foram os que utilizam inóculos adaptados aos substratos e às condições do teste. Por isso, recomenda-se que seja utilizado inóculo anaeróbio mesofílico em condições adaptadas e/ou similares ao teste de digestão anaeróbia.

Para a edição de 2015, haverá continuidade das ações de 2014 e pretende-se utilizar novos tipos de substratos. Serão avaliadas alternativas para melhorar a homogeneidade e estabilidade das amostras, e também alternativas de métodos estatísticos que permitam maior número de informações e comparações.

Referências

GERMANY ASSOCIATION OF ENGINEERS. VDI 4630: fermentation of organic materials - characterisation of the substrate, sampling, collection of material data and fermentation tests. Paramus: Verlag des Vereins Deutscher Ingenieure Publications, 2006. 96 p.

INTERNATIONAL ORGANIZATION FOR STANDARDIZATION. ISO 13528: statistical methods for use in proficiency testing by interlaboratory comparisons. Geneve, 2005.



Apoio



Ministério da
Agricultura, Pecuária
e Abastecimento

